

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

До друку дозволяю.

В світ дозволяю

Ректор НТУ"ХП"

Ректор НТУ"ХП"

проф. Товажнянський Л.Л.

проф. Товажнянський Л.Л.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
З КУРСУ "ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ"

Харків 2001

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
З КУРСУ “ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ”

для студентів спеціальності 7.091603 "Технічна
електрохімія" денної та заочної форм навчання

Затверджено

редакційно-видавничою

радою університету

протокол № , від .

Харків НТУ "ХПІ" 2001

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу “Електро-синтез” для студентів спеціальності 7.091603 "Технічна електрохімія" денної та заочної форм навчання /Укл. Л.В.Ляшок, Т.Ф.Байкова, та ін.: – Харків: НТУ "ХП", 2001. - 28с.

Укладачі: Л.В.Ляшок

Т.В.Орехова

Т.Ф.Байкова

О.В.Трохман

Рецензент: Г.Г.Тульский

Кафедра технічної електрохімії

Навчальне видання

Методичні вказівки

до виконання лабораторних робіт з курсу "Електросинтез" для студентів
спеціальності 7.091603 "Технічна електрохімія" денної та заочної форм
навчання

Укладачі: **Ляшок** Лариса Василівна
Орехова Тетяна Василівна
Байкова Тетяна Федорівна
Трохман Олег Володимирович

Відповідальний за випуск	Б.І.Байрачний
Роботу рекомендував до видання	Ю.В.Бірюков
Редактор	В.М.Баранов
Комп'ютерне верстання	О.В.Трохман

Свідоцтво про реєстрацію ДК №116 від 15.07.2000

План 2001 р.

Підписано до друку . Формат 60x84 1/16. Папір друк №2.

Друк – різнографія. Гарнітура Times New Roman. Ум.друк.арк. 3,0.

Обл.-вид.арк. 3,2.Тираж 100 прим. Зам. № 15. Ціна-договорна.

Видавничий центр НТУ "ХПІ", 61002, м.Харків, вул. Фрунзе, 21

Друкарня НТУ "ХПІ", 61002, м.Харків, вул. Фрунзе, 21

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА “Електрохімічний синтез йодоформу”.

Мета роботи: вивчення впливу умов електролізу на вихід за струмом та визначення питомих витрат електроенергії при одержанні йодоформу з водно-спиртового чи водно-ацетонового розчину йодиду калію.

Основні теоретичні положення.

При одержанні органічних речовин гідне місце займають електрохімічні технології.

Так електролізом водяних розчинів йодидів лужних металів одержують їдкі луги, водень, йод.

Проблема заміни дефіцитних видів сировини у фармації на продукти, одержані електрохімічними методами, може бути вирішена через високу селективність процесу електросинтезу. Перевагою електрохімічних методів синтезу є можливість одержання продуктів високого ступеня чистоти, утримання основної речовини у яких може бути доведене до 99,99%.

Розглянемо електрохімічний синтез фармацевтичної речовини - йодоформу.

З літературних джерел /1/ відомо, що йодоформ – це зеленкувато-жовті кристали з неприємним запахом. Він утворюється при дії йоду в лузі на етиловий спирт або ацетон. Йодоформ плавиться при температурі 119-120°C, на світлі і на повітрі поступово змінює свій колір. Він легко займається і леткий з парами води, добре розчиняється в ефірі, у хлороформі, але погано у воді.

Як відомо йодоформ одержують, як хімічним, так і електрохімічним шляхом.

Електрохімічний метод більш економічний і керований, ніж хімічний. Тому розглянемо одержання йодоформу цим методом /2/.

Для рішення цієї задачі необхідно проаналізувати термодинаміку процесу, протікання якого можливо у водяних розчинах йодидів, а потім кінетику конкретних процесів. Термодинамічний аналіз дозволяє визначати умови (рН, потенціали, парціальні тиски, тощо), у котрих можливо одержання різноманітних речовин, а порівняльний аналіз - кінетики окремих процесів: сформулювати вимоги до електродних матеріалів, обґрунтувати температуру електролізу, необхідну густину струму, необхідність поділу одержуваних продуктів.

Розглянемо термодинаміку можливих процесів у водяних розчинах йодидів лужних металів. Аналізовані розчини містять у якості основних компонентів воду, гідратовані іони водню, йоду, калію і ОН-групи або інших лужних металів.

Для визначення стандартних потенціалів і констант рівноваги реакцій, що протікають, необхідно розрахувати ізобарно-ізотермічні потенціали ΔG_{298} цих реакцій. З курсу фізичної хімії відомо, що цей потенціал розраховується за формулою:

$$\Delta G_{298} = \sum \Delta G^0_{298} \text{ продуктів реакції} - \sum \Delta G^0_{298} \text{ вихідних речовин} \quad (1)$$

Перед нами постає задача проаналізувати, які речовини й у яких умовах можна одержати електролізом водяних розчинів лужних металів, зокрема розчинів йодидів калію.

Значення ізобарно-ізотермічного потенціалу приведені в довідковій літературі.

Для аналізованої системи ці значення приведені в табл.1.

Розрахувавши ΔG_{298} реакцій по рівнянню (1), можна визначити стандартний потенціал окисленої й відновленої форм речовин:

$$E = -\Delta G_{298} / nF, \quad (2)$$

де n - число електронів, що приймають участь у реакції;

F - число Фарадея, рівне 96, 5 Кл

Таблиця 1 Значення ΔG_{298}^0 утворення іонів і речовин при температурі 298°К

Хімічна формула	Стан	ΔG_{298}^0
H ₂ O	Рідина	- 237,360
H ⁺ _{АДС.}	Гідратований іон	0,000
OH ⁻ _{АДС.}	Гідратований іон	- 157, 297
H ₂	Газ	0,000
O ₂	Газ	0,000
I ₂		0,000
IO ₃ ⁻	Гідратований іон	-38,5
IO ₄ ⁻	Гідратований іон	-26,2
HI		- 46,4
I ⁻		- 263,6

Для хімічної реакції константа рівноваги відповідає рівнянню:

$$\lg K = -\Delta G_{298}^0 / 2,3 RT, \quad (3)$$

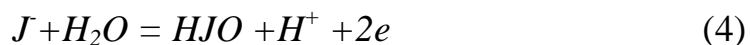
де $\lg K$ - константа хімічної рівноваги ;

ΔG_{298}^0 - ізобарно-ізотермічний потенціал при температурі 298°К. ;

R - газова постійна, що рівна 8,31 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹;

T - температура в градусах по Кельвіну.

Для одержання йодноватистої кислоти характерна така реакція:



Рівноважний потенціал реакції одержання йодноватистої кислоти дорівнює:

$$E^P = 0,987 - 0,00295 \text{ pH} + 0,0295 \log (HIO/I) \quad (5)$$

Утворенні одновалентного йоду відповідає реакції:

$$J = J^+ + 2e \quad (6)$$

Рівноважний потенціал реакції одержання одновалентного визначається рівнянням:

$$E^P = 0,946 + 0,0295 \log (J^+/J) \quad (7)$$

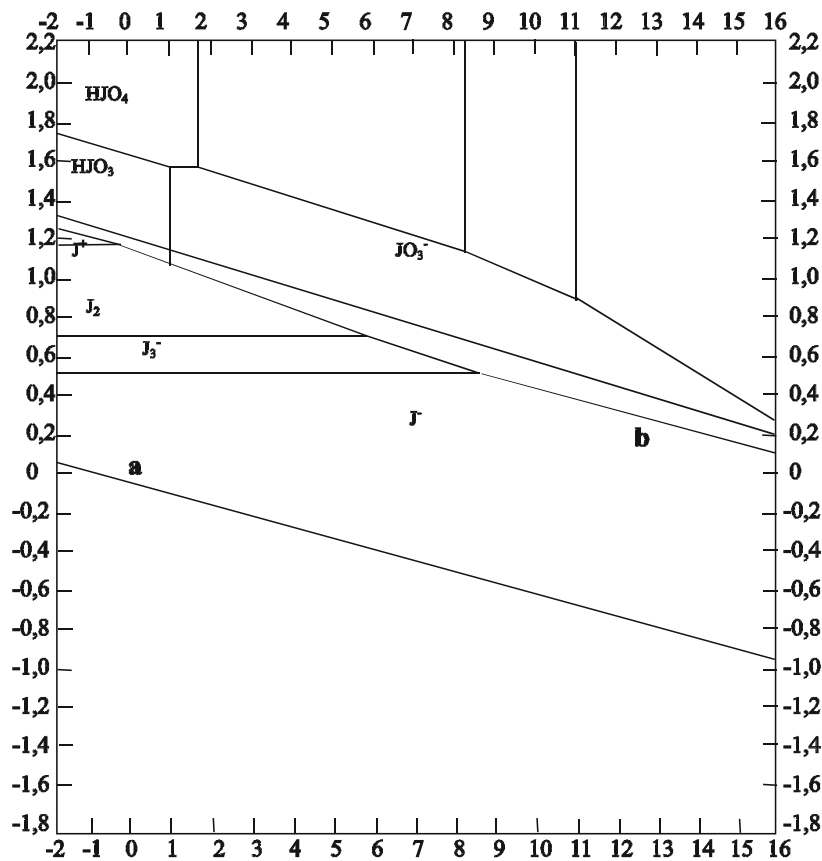
При появі гіпойодіта протікає така реакція:



Рівноважний потенціал одержання гіпойодіта дорівнює

$$E^P = 1,313 - 0,591pH + 0,0295 \log (JO^-/J) \quad (9)$$

Отримавши рівняння для всіх реакцій, протікання котрих можливо у водяних розчинах йодидів лужних металів, порівняємо з діаграмою Пурбе в координатах Е-рН (мал.1).



Мал. 1. Діаграма Пурбе системи стану $H_2O - J_2$.

Діаграма стану системи $H_2O - J_2$ може бути використана для встановлення меж термодинамічної можливості електрохімічних реакцій на металах. Ці діаграми являють собою графіки залежності оборотних електрод-

них потенціалів (у вольтах по водневій шкалі) від рН розчину для відповідних рівноваг за участю електронів і іонів H^+ і OH^- (похила лінія); на цих же діаграмах показані рівноваги за участю іонів H^+ або OH^- але без участі електронів (вертикальні лінії). Діаграми складаються з областей, розмежованих кривими рівноваги. Положення цих кривих часто залежить від активності не тільки водневих, але й інших іонів, що беруть участь у встановленні рівноваги в розчині. У цих випадках замість однієї кривої на діаграмі нанесене сімейство кривих, кожне з яких відповідає визначеній активності відповідних іонів.

Кожній області діаграми відповідає один термодинамічно стійкий стан. Так, в області, розташованій вище лінії “а”, спостерігається термодинамічно стійкий стан іона J^- .

В середній області діаграми, розташованій вище області “б”, знаходиться термодинамічно стійкий стан аніона JO_3^- . Йод, що знаходиться в будь-якій точці цієї області, буде термодинамічно хитливий.

У лівій частині діаграми при $pH = -1$ і потенціалом 1,2 В знаходиться термодинамічно стійкий стан іона J^+ , і йод, що знаходиться в умовах, що відповідають будь-якій точці цієї області, буде термодинамічно хитливий і з тієї чи іншою швидкістю буде перетворюватися в іон J^+ .

Можливі реакції при утворенні йодоформу

При електролізі нейтрального або слаболужного водяного розчину йодида калію на аноді відбувається розряд йодид іонів з утворенням вільного йоду:



а на катоді - розряд молекул води з утворенням водню:



Йод, розчиняючись в електроліті, гідролізується:



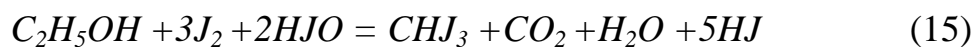
Підлужування електроліту за рахунок катодної реакції порушує рівновагу реакції (12) вправо, у бік утворення слабодисоційованої йодноватистої кислоти. Зростання концентрації іонів OH^- в обсязі електроліту призводить до подальшої взаємодії HJO з OH^- .



Гіпойодид, що утворився, окислюється йодноватистою кислотою в йодат за формулою:

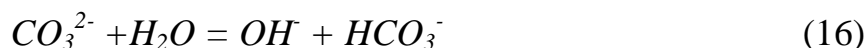


Якщо в розчині є присутнім етиловий спирт, вільний йод лише частково переходить по реакції в йодноватисту кислоту, інша його частина взаємодіє зі спиртом і йодноватистою кислотою, у результаті чого і утворюється йодоформ:



При цьому швидкість реакції (12) помітно знижується.

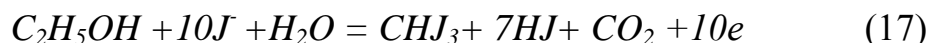
Йодоформ, не є безпосереднім продуктом електродної реакції, а утворюється при хімічній взаємодії спирту з йодом, на генерування якої із йодиду калію витрачається струм. Тому ефективність процесу можна охарактеризувати виходом за струмом. Вихід за струмом йодоформу в значній мірі визначається співвідношенням між концентрацією йоду і йодноватистої кислоти, що залежить від рН розчину. Оптимальну концентрацію іонів OH^- можна створити за рахунок гідролізу введеного в розчин карбонату натрію:



При надлишку OH^- йодноватиста кислота, утворена по реакції (12), перетворюється переважно в гіпойодид і потім у йодат. При нестачі іонів

ОН⁻ швидкість утворення йодноватистої кислоти по реакції (12) зменшується, і процес зводиться до одержання переважно вільного йоду.

Якщо об'єднати реакції (10, 12, 15), то одержимо сумарну анодну реакцію утворення йодоформу:



якої відповідає катодна реакція:



Як впливає з реакцій (17, 18), у ході електролізу рН розчину підвищується. Для стабілізації рН електроліт карбонізують, пропускаючи через нього CO₂.

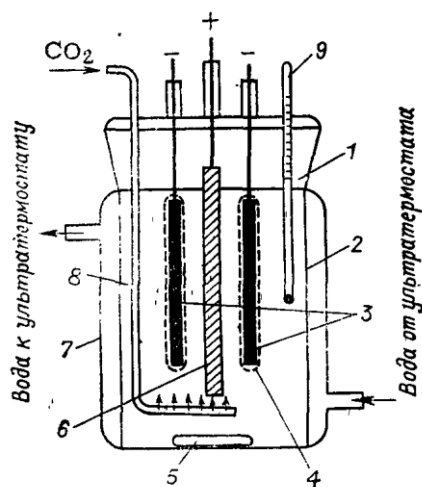
Істотний вплив на вихід за струмом, на питому витрату електроенергії, роблять: температура електроліту й анодна густина струму. З підвищенням температури електроліту вихід за струмом CHI₃ росте, одночасно знижується напруга на електролізері. Обидва чинники призводять до помітного зниження питомої витрати електроенергії. Підвищення густини струму на аноді викликає зниження виходу за струмом й одночасно збільшення напруги на електролізері, у результаті чого питома витрата електроенергії зростає.

У якості анодного матеріалу при електрохімічному одержанні йодоформу можна використовувати платину, нікель, графіт, нержавіючу сталь, аноди типу ОРТА. Вихід за струмом йодоформу на цих анодах приблизно однаковий, і при густині струму 20 А/дм² і температурі 60°C складає 70-80 %.

Аноди з графіту, нікелю, нержавіючої сталі мають низьку корозійну стійкість. Вони поступово руйнуються, забруднюючи йодоформ. Аноди з ОРТА більш стійкі. Найбільшою стійкістю володіють платинові аноди.

Методика проведення роботи

Електролізер для одержання йодоформу (мал. 2) являє собою скляну циліндричну посудину 2 із пришліфованою скляною кришкою 1, у якій кріпляться два свинцевих катода 3, анод 6 із платини, графітізованого бутилкаучуку або сталі, барботер 8 із краном для подачі в електроліт CO_2 і термометр 9. Для запобігання катодного відновлення йоду і йодноватистої кислоти катода обгорнені склотканиною 4, що грає роль діафрагми. Електролізер має водяну сорочку 7 для термостатування за допомогою ультратермостата.



Мал. 2. Електролізер для одержання йодоформу:

1-кришка; 2- скляний корпус; 3- свинцеві катода; 4- діафрагма; 5- магнітна мішалка; 6- анод; 7- водяна сорочка для термостатування; 8- барботер для подачі CO_2 ; 9- термометр.

Довівши температуру електроліту до $50-60^\circ\text{C}$, починають електроліз. При нагріванні і в процесі електролізу електроліт перемішують магнітною мішалкою 5. Одночасно (при температурі не менше 30°C) з апарата Кіппа пропускають в електроліт слабкий струмінь вуглекислого газу. Через

якийсь час, по мірі накопичення йодоформу, розчин повинен пожовкнути. Якщо розчин залишається безбарвним, подачу вуглекислого газу збільшують. При занадто енергійному струмені вуглекислого газу електроліт стає бурим - офарблюється йодом. У цьому випадку потік газу варто зменшити або навіть на короткий час припинити. Надалі швидкість подачі CO_2 регулюють, домагаючись зберігання янтарево-жовтого фарбування електроліту.

У ході електролізу регулярно записують температуру, струм та напругу. Дослідні дані заносити у таблицю 2.

Таблиця 2. Дослідні дані

Склад та об'єм електроліту, дм^3	Час від початку електролізу, год.	Анодна густина струму, А/дм^2	Струм, А	Напруга, В	Темпер., $^{\circ}\text{C}$	Кількість електрики А·год

Після закінчення експерименту, кристали йодоформу, що випали в осадок, відфільтровують на лійці Бюхнера під вакуумом і на фільтрі відмивають від електроліту дистильованою водою. Кристалічний йодоформ сушать на фільтрувальному папері (сушити в гарячому термостаті не можна, тому що він сублімується) і зважують.

Розраховують вихід йодоформу за струмом і речовиною, а також питомі витрати електроенергії. Дані заносять у таблицю 3.

Таблиця 3. Розрахункові дані

Вихідні дані	Кількість електрики	Маса йодоформу, г	Вихід йодоформу, г	Пито-
--------------	---------------------	-------------------	--------------------	-------

	А год	теорет.	фактич.	за струм.	за реч.	мі ви- тра ти еле ктр оен Вт год/ р

Потім розраховують вихід йодоформу по струму по формулі:

$$BT = m(CHJ_3) \cdot 100 / Q \cdot q(CHJ_3), \quad (19)$$

де $m(CHJ_3)$ - маса йодоформу, г;

Q –кількість електрики, що пройшла через електролізер, А год.;

$q(CHJ_3)$ - електрохімічний еквівалент йодоформу, г/ А год;

Кількість електрики, що пройшла через електролізер:

$$Q = I \tau$$

Теоретичну кількість йодоформу розраховують по закону Фарадея.

Вихід по речовині визначають по формулі:

$$BP = \frac{m_{(CHI_3)} \cdot q_{(C_2H_5OH)}}{m_{(C_2H_5OH)} \cdot q_{(CHI_3)}} \cdot 100\%$$

де $m(CHJ_3)$ - маса йодоформу, г;

$m(C_2H_5OH)$ - маса спирту, г;

$q(C_2H_5OH)$ - електрохімічний еквівалент спирту, г /А год.;

$q(CHJ_3)$ - електрохімічний еквівалент йодоформу, г /А год.

Розрахунок питомих витрат електроенергії роблять використовуючи середньоарифметичні значення напруги на електролізері.

Дослід 1. Вивчити вплив густини струму на параметри процесу одержання йодоформу (вихід за струмом та за речовиною, питомі витрати електроенергії).

Електролітом служить водно-спиртовий розчин за складом:

KI - 200 г / л; Na_2CO_3 - 80 г / л; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - 100 г / л. Густина струму 10-30 А/дм². Тривалість процесу одержання йодоформу - 0, 5 год. Об'єм електроліту у кожному експерименті однакове - 50 дм³. Температура електроліту - 60⁰.

Катодами служать 2 свинцевих електрода, анодом - платина.

Отримувані результати оформлюють у вигляді графічних залежностей виходу за струмом, виходу за речовиною, питомих витрат електроенергії від густини струму на аноді.

Дослід 2. Вивчити вплив температури на параметри процесу одержання йодоформу.

Цей дослід проводити при густині струму 15 А/дм² при температурі електроліту 25, 40, 60 °С.

Одержані результати обробити як у досліді 1.

Дослід 3. Вивчити вплив природи вихідної речовини на параметри процесу одержання йодоформу.

При проведенні дослідів використовувати водно-спиртовий електроліт (склад див. дослід 1), при використанні водно-ацетонового електроліту застосовувати склад: KI - 130 г/дм³, ацетон - 15 см³/дм³.

Умови електросинтезу: анодна густина струму - 15 А/дм², температура не вище 45 °С, анод - платина. При роботі з водно-ацетоновим електролітом треба брати до уваги, що температура кипіння ацетону - 56 °С, тому температурний режим електролізу повинен підтримуватись особливо ретельно.

Розрахувати вихід за струмом, питомі витрати електроенергії при одержанні йодоформу.

Одержані результати обробити як у досліді 1.

Дослід 4. Вивчити вплив матеріалу аноду на параметри процесу одержання йодоформу.

Процес електросинтезу йодоформу проводять на анодах із графіту, нікелю, нержавіючої сталі, платини і ОРТА.

Завдання передбачає проведення дослідів з трьома із перерахованих матеріалів. Усі три анода повинні мати приблизно однакову площину поверхні. Електролітом служить водно-спиртовий або водно-ацетоновий розчин йодиду калію.

Умови електролізу у трьох випадках повинні бути однаковими і знаходитись в межах указаних попередніх дослідів. В якості параметрів процесу розглядаються вихід за струмом продукту електролізу та питомі витрати електроенергії.

Одержані результати обробити як у досліді 1.

Матеріали та реактиви

1. Електролізер для одержання йодоформу.
2. Джерело постійного струму напругою 6-10 В.
3. Амперметр.
4. Високоомний вольтметр.
5. Робочий електроліт.
6. Нагрівальний прилад.
7. Магнітний перемішувач.
8. Магнітна мішалка.
9. Термостат.
10. Сушильна шафа.

11.Хімічні склянки.

12.Ваги аналітичні кл.2.